



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 G02C 7/04, C08F 290/06, 2/48, A61L 27/00, A61F 2/16, C08F 8/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/70388</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月23日(23.11.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02939</p> <p>(22) 国際出願日 2000年5月9日(09.05.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/131678 1999年5月12日(12.05.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 メニコン(MENICON CO., LTD.)(JP/JP) 〒460-0006 愛知県名古屋市中区葵三丁目21番19号 Aichi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 伊藤恵利(ITO, Eri)(JP/JP) 河合哲次(KAWAI, Tetsuji)(JP/JP) 大野定紀(OONO, Sadanori)(JP/JP) 中田和彦(NAKADA, Kazuhiko)(JP/JP) 西林美佐子(NISHIBAYASHI, Misako)(JP/JP) 〒487-0032 愛知県春日井市高森台五丁目1番地10 株式会社 メニコン 総合研究所内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: OCULAR LENS MATERIALS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 眼用レンズ材料およびその製法</p> <p>(57) Abstract An ocular lens material comprising a siloxane polymer obtained by polymerizing polymerizable ingredients comprising as essential ingredients (A) a siloxane macromonomer having two or more active unsaturated groups and a number-average molecular weight of 2,000 to 100,000 and (B) the vinyl ester of a lower fatty acid; and an ocular lens material comprising a polymer which is obtained by saponifying the siloxane polymer. These lens materials not only have resistance to lipid fouling, wettability by water, and permeability to oxygen but have excellent shape recovery.</p>		

(A) 2以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が2000～100000のシロキサンマクロモノマーおよび(B)低級脂肪酸ビニルエステルを必須成分として含有した重合成分を重合させて得られたシロキサン含有重合体からなる眼用レンズ材料、ならびに該シロキサン含有重合体にケン化処理が施された重合体からなる眼用レンズ材料およびその製法。該眼用レンズ材料は、耐脂質汚染性、水濡れ性、酸素透過性だけでなく、形状回復性に同時にすぐれる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

眼用レンズ材料およびその製法

技術分野

本発明は、眼用レンズ材料およびその製法に関する。さらに詳しくは、耐脂質汚染性、水濡れ性および酸素透過性にすぐれるだけでなく、柔軟性、とくに形状回復性に同時にすぐれ、たとえばとくにソフトコンタクトレンズや軟質眼内レンズに好適に使用し得る眼用レンズ材料およびその製法に関する。

背景技術

近年、眼用レンズ材料に対する消費者の要求は、たとえばコンタクトレンズならば高酸素透過性ソフトコンタクトレンズへ、たとえば眼内用レンズならば折り曲げ可能な軟質眼内レンズへと向けられている。そこで、従来、とくに高酸素透過性や良好な柔軟性といった特性を有する材料が種々提案されている。

たとえば特開昭63-163811号公報には、シロキサニル（メタ）アクリレートおよびビニルエステルを重合させた共重合体からなるコンタクトレンズが開示され、特開昭63-301919号公報には、シロキサニル（メタ）アクリレート、ビニルエステルならびにビニル（メタ）アクリレートおよび／またはアリル（メタ）アクリレートを重合させた共重合体からなるコンタクトレンズが開示されている。

しかしながら、これらのコンタクトレンズは、いずれ

も高酸素透過性やすぐれた耐汚染性は有するものの、その重合成分からして柔軟性にすぐれるとはいい難い。

さらに、前記のほかにも、たとえば特開平 6 - 1 0 2 4 7 1 号公報には、平均 1 個以上の重合性基を有する(メタ)アクリレート系ポリマー、ビニルモノマー、脂肪酸ビニルエステルおよび架橋性モノマーの重合体をケン化させた含水性コンタクトレンズが開示され、特表平 7 - 5 0 8 0 6 3 号公報には、ポリシロキサンプレポリマー、バルクポリシロキサニルアルキル(メタ)アクリレートモノマーおよび親水性モノマーの重合生成物から形成されるシリコーン含有ヒドロゲル材料が開示されている。また国際公開第 W O 9 7 / 0 9 1 6 9 号公報には、重合性ケイ素含有化合物および／または重合性フッ素含有化合物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートならびに架橋性化合物の溶液重合による重合体を、水溶性有機溶媒にて水和させた眼用レンズ材料が開示されている。

しかしながら、これらのコンタクトレンズや材料は、高酸素透過性、耐脂質汚染性、水濡れ性といった特性を有するものの、いずれのコンタクトレンズおよび材料も、これらの特性のなかの 1 つか複数の特性のみを有するものであり、眼用レンズ材料、とくに軟質眼用レンズ材料に要求される重要な特性の 1 つである柔軟性、なかでもとくに形状回復性を有するものではない。

このように、高酸素透過性、すぐれた耐脂質汚染性、水濡れ性ととともにすぐれた形状回復性を兼備する材料は未だ提案されておらず、かかる材料の開発が待ち望まれている。

本発明は前記従来技術に鑑みてなされたものであり、

高酸素透過性を有し、水濡れ性および耐脂質汚染性にすぐれると同時に、柔軟性、そのなかでもとくに形状回復性にもすぐれた眼用レンズ材料およびその容易な製法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、

① (A) 2以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が2000～100000のシロキサンマクロモノマーおよび

(B) 低級脂肪酸ビニルエステル

を必須成分として含有した重合成分を重合させて得られたシロキサン含有重合体からなる眼用レンズ材料、

② (A) 2以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が2000～100000のシロキサンマクロモノマーおよび

(B) 低級脂肪酸ビニルエステル

を必須成分として含有した重合成分を重合させて得られたシロキサン含有重合体にケン化処理が施された重合体からなる眼用レンズ材料、ならびに

③ (A) 2以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が2000～100000のシロキサンマクロモノマーおよび

(B) 低級脂肪酸ビニルエステル

を必須成分として含有した重合成分を重合させてシロキサン含有重合体を調製したのち、該シロキサン含有重合体にケン化処理を施すことを特徴とする前記眼用レンズ材料の製法

に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の眼用レンズ材料（以下、眼用レンズ材料 I という）は、2 以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が 2 0 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 のシロキサンマクロモノマー（A）および低級脂肪酸ビニルエステル（B）を必須成分として含有した重合成分を重合させて得られたシロキサン含有重合体からなるものである。

前記シロキサンマクロモノマー（A）は、主に眼用レンズ材料 I に、形状回復性に代表される柔軟性および機械的強度を付与する成分である。

前記シロキサンマクロモノマー（A）の活性不飽和基とは、ラジカル重合に供することが可能な活性不飽和基のことであり、たとえば（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルカルバメート基などがあげられる。これらのなかでは、眼用レンズ材料 I に良好な柔軟性を付与し、他の重合成分との共重合性にすぐれるという点から、アクリロイルオキシ基およびビニル基が好ましく、とくにアクリロイルオキシ基が好ましい。

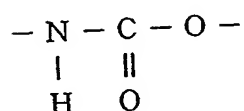
なお、本明細書において、「～（メタ）アクリリ・・・」とは「～アクリリ・・・」および「～メタクリリ・・・」の両方を含む概念である。

シロキサンマクロモノマー（A）の数平均分子量は、硬度を上昇させすぎることがなく、眼用レンズ材料 I にすぐれた柔軟性を付与するためには、2 0 0 0 以上、好ましくは 2 5 0 0 以上、さらに好ましくは 3 0 0 0 以上

である。また、眼用レンズ材料 I 自体が柔かくはなるものの、形状回復性に劣ることがないようにするためには、シロキサンマクロモノマー (A) の数平均分子量は 10000 以下、好ましくは 5000 以下、さらに好ましくは 1000 以下である。

目的とする眼用レンズ材料 I を得るために、シロキサンマクロモノマー (A) として、たとえば米国特許第 4,189,546 号明細書に記載のジアルキルシロキサンに活性不飽和基が付されたマクロモノマーを用いることも可能である。

通常、シロキサンマクロモノマーは、水濡れ性に劣り、それ単独では比較的機械的強度が不足するものが多い。したがって、本発明に用いられるシロキサンマクロモノマー (A) としては、水濡れ性の向上を目的としてマクロモノマー構造中に式：



で表わされるウレタン基を有するものが好ましい。

シロキサンマクロモノマー (A) が前記ウレタン基を有する場合は、眼用レンズ材料 I に好適な機械的強度とすぐれた水濡れ性とを付与することができる。十分な機械的強度および水濡れ性を付与するためには、かかるウレタン基はシロキサンマクロモノマー (A) 中に平均 2 個以上、好ましくは平均 4 個以上であることが望ましい。一方、ウレタン基が導入されすぎると、眼用レンズ材料 I の柔軟性が低下するので、ウレタン基はシロキサンマクロモノマー (A) 中に平均 20 個以下、好ましくは平

均 14 個以下であることが望ましい。

本発明において、柔軟性、とくに形状回復性が向上した眼用レンズ材料 I を得るには、シロキサンマクロモノマー (A) として、たとえば米国特許第 4,495,361 号明細書や米国特許第 5,807,944 号明細書などに記載のシロキサン構造の両端に親水性部位が導入されたマクロモノマーを用いることもできる。

本発明においては、シロキサンマクロモノマー (A) として、とくに一般式 (I-1) :

$$A^1 - (-U^1 - S^1 -)_n - U^2 - S^2 - U^3 - A^2 \quad (I-1)$$

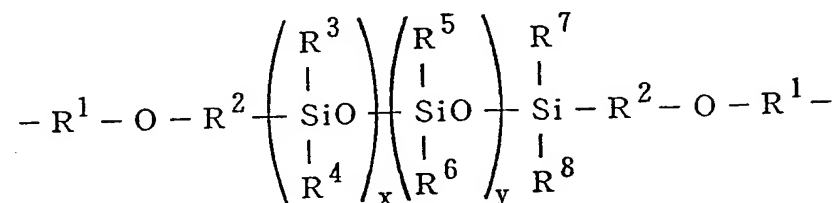
[式中、 A^1 および A^2 はそれぞれ独立して活性不飽和基、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を有する活性不飽和基または炭素数 1 ~ 20 のアルキレングリコール基を有する活性不飽和基、

U^1 は両隣りの A^1 および S^1 とまたは S^1 および S^1 とウレタン結合を形成するジウレタン性基、

U^2 は両隣りの A^1 および S^2 とまたは S^1 および S^2 とウレタン結合を形成するジウレタン性基、

U^3 は両隣りの S^2 および A^2 とウレタン結合を形成するジウレタン性基、

S^1 および S^2 はそれぞれ独立して式 :



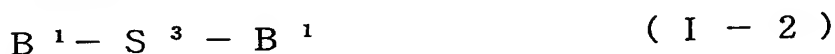
(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていても

よい直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基または式： $A^3 - U^4 - R^1 - O - R^2 -$ （式中、 A^3 は活性不飽和基、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を有する活性不飽和基もしくは炭素数 1 ～ 20 のアルキレングリコール基を有する活性不飽和基、 U^4 は隣りあう A^3 および R^1 とウレタン結合を形成するウレタン性基を示し、 R^1 および R^2 は前記と同じ）で表わされる基、 x は 1 ～ 1500 の整数、 y は 0 または 1 ～ 1499 の整数、 $x + y$ は 1 ～ 1500 の整数を示す）で表わされる基、

n は 0 または 1 ～ 10 の整数を示す]

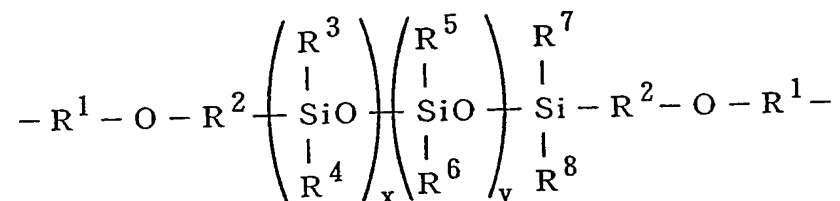
で表わされるマクロモノマーや、

一般式 (I-2) :



[式中、 B^1 はウレタン結合を有する活性不飽和基、

S^3 は式：



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基または式： $A^3 - U^4 - R^1 - O - R^2 -$ （式中、 A^3 は活性不飽和基、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を有する活性不飽和基もしくは炭素数 1 ～ 20 のアルキレングリコール基を有する活性不飽和基、 U^4 は隣り

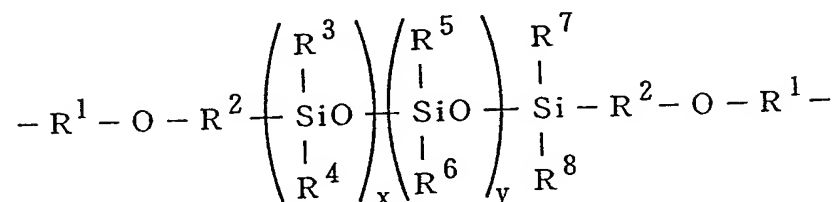
あう A^3 および R^1 とウレタン結合を形成するウレタン性基を示し、 R^1 および R^2 は前記と同じ) で表わされる基、 x は 1 ~ 1500 の整数、 y は 0 または 1 ~ 1499 の整数、 $x + y$ は 1 ~ 1500 の整数を示す) で表わされる基を示す]

で表わされるマクロモノマーが好ましく用いられる。

前記一般式 (I-1) において、 A^1 および A^2 にて示される活性不飽和基としては、前記したように、たとえば (メタ) アクリロイル基、ビニル基、アリル基、(メタ) アクリロイルオキシ基、ビニルカルバメート基などがあげられる。これらのなかでも眼用レンズ材料 I にさらに良好な柔軟性を付与することができ、他の重合成分との共重合性にすぐれる点から、アクリロイルオキシ基およびビニル基が好ましく、とくにアクリロイルオキシ基が好ましい。

また前記活性不飽和基がアルキレン基またはアルキレングリコール基を有する場合、かかるアルキレン基やアルキレングリコール基の炭素数は 1 ~ 20、なかんづく 1 ~ 10 であることが好ましい。

また一般式 (I-1) 中、 S^1 および S^2 にて示される式：



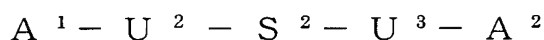
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 x および y は前記と同じ) で表わされる基において、 R^1 および R^2 は好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、

$R^3 \sim R^8$ は好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、またかかる $R^3 \sim R^8$ を示す式： $A^3 - U^4 - R^1 - O - R^2$ 中の A^3 は、前記例示と同様の活性不飽和基を示し、かかる活性不飽和基がアルキレン基またはアルキレングリコール基を有する場合、アルキレン基やアルキレングリコール基の炭素数は 1 ～ 20、なかんづく 1 ～ 10 であることが好ましい。また x は 1 ～ 500 の整数、 y は 0 または 1 ～ 499 の整数、 $x + y$ は 1 ～ 500 の整数であることが好ましい。

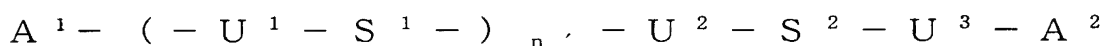
さらに一般式 (I-1) 中、 n は 0 または 1 ～ 5 の整数であることが好ましい。

一方、前記一般式 (I-2) において、 B^1 にて示されるウレタン結合を有する活性不飽和基としては、たとえば (メタ) アクリロイルイソシアネート基、(メタ) アクリロイルオキシイソシアネート基、アリルイソシアネート基、ビニルベンジルイソシアネート基などがあげられる。また一般式 (I-2) 中で S^3 にて示される基は、前記一般式 (I-1) 中の S^1 および S^2 にて示される基と同様である。

前記マクロモノマーのなかでも、形状回復性に代表される柔軟性および機械的強度の付与の効果が大きいという点から、式：

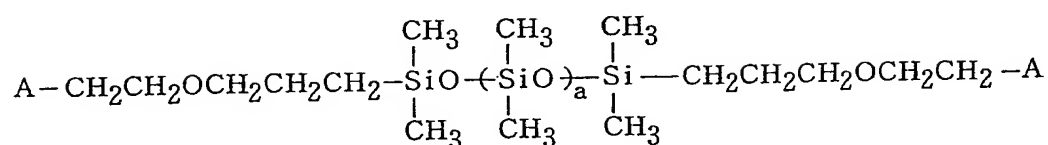


(式中、 A^1 、 A^2 、 U^2 、 U^3 および S^2 は前記と同じ) で表わされるマクロモノマーおよび式：

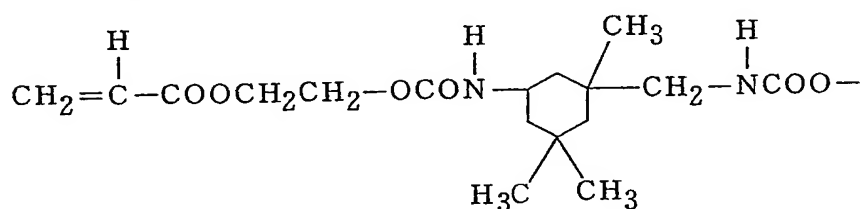


(式中、 A^1 、 A^2 、 U^1 、 U^2 、 U^3 、 S^1 および S^2 は前記と同じ、 n' は 1 ～ 4 の整数を示す) で表わされるマ

クロモノマーが好ましく、とくに式：



(式中、Aは式：

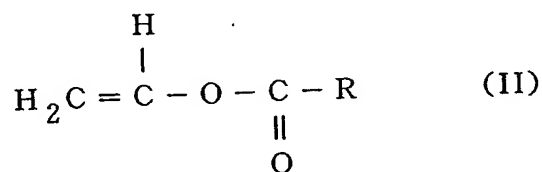


で表わされる基、aは20～50の整数を示す)

で表わされるマクロモノマーが好ましい。

前記低級脂肪酸ビニルエステル(B)は、主に眼用レンズ材料Iに形状回復性を付与し、さらに後述する眼用レンズ材料IIを得る際のケン化処理により親水性を付与する成分である。

低級脂肪酸ビニルエステル(B)の代表例としては、たとえば一般式(II)：



(式中、Rは水素原子またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す)で表わされる化合物が好ましい。かかる化合物の具体例としては、たとえばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、モノフルオロ酢酸ビニル、トリクロ

ロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどがあげられ、これらは単独でまたは２種以上を混合して用いることができる。

前記低級脂肪酸ビニルエステル（Ｂ）のなかでも、形状回復性および親水性の付与の効果が大きいという点から、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびピバリン酸ビニルが好ましく、とくに酢酸ビニルが好ましい。

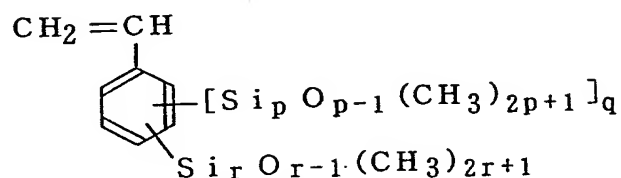
本発明の眼用レンズ材料Ⅰを構成するシロキサン含有重合体は、前記シロキサンマクロモノマー（Ａ）および低級脂肪酸ビニルエステル（Ｂ）を必須成分として含有した重合成分を重合させて得られるが、かかる重合成分には、このほかに、たとえばケイ素含有モノマー（Ｃ）が含有されていてもよい。

前記ケイ素含有モノマー（Ｃ）は、主に眼用レンズ材料Ⅰに酸素透過性を付与し、さらに柔軟性、とくに形状回復性をも付与する成分であることから、好ましく用いられる。

ケイ素含有モノマー（Ｃ）の代表例としては、たとえばペンタメチルジシロキサンニルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ〔メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス〔メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチル

シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキサンイルメチル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサンイルプロピル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレートなどのケイ素含有（メタ）アクリレート；たとえばトリス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、ジメチルシリルスチレン、トリメチルシリルスチレン、トリス（トリメチルシロキシ）シロキサンイルジメチルシリルスチレン、[メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキサンイル]ジメチルシリルスチレン、ペンタメチルジシロキサンイルスチレン、ヘプタメチルトリシロキサンイルスチレン、ノナメチルテトラシロキサンイルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサンイルスチレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサンイルスチレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサンイルスチレン、ヘントリアコンタメチルペンタデカシロキサンイルスチレン、トリメチルシロキシペンタメチルジシロキシメチルシリルスチレン、トリス（ペンタメチルジシロキシ）シリルスチレン、[トリス（トリメチルシロキシ）シロキサンイル]ビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、メチルビス（ヘプタメチルトリシロキシ）シリルスチレン、トリス[メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ]シリルスチレン、トリメチルシロキシビス[トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ]シリルスチレン、ヘ

プタキス（トリメチルシロキシ）トリシロキサニルスチレン、トリス〔トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕シリルスチレン、〔トリス（トリメチルシロキシ）ヘキサメチルテトラシロキシ〕〔トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕トリメチルシロキシシリルスチレン、ノナキス（トリメチルシロキシ）テトラシロキサニルスチレン、メチルビス（トリデカメチルヘキサシロキシ）シリルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキサニルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、トリプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサニルスチレンなどの一般式：



（式中、 p は 1 ～ 15 の整数、 q は 0 または 1、 r は 1 ～ 15 の整数を示す）で表わされるケイ素含有スチレン誘導体などがあげられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

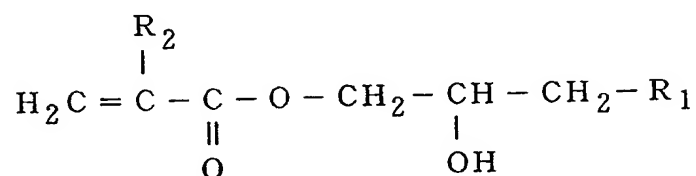
前記ケイ素含有モノマー（C）のなかでも、眼用レンズ材料 I に高酸素透過性および柔軟性、とくに形状回復性を同時に付与する効果がより大きいという点から、ケイ素含有（メタ）アクリレートが好ましく、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルアクリレートがとくに好ましい。

さらに前記重合成分には、シロキサンマクロモノマー（A）、低級脂肪酸ビニルエステル（B）およびケイ素

含有モノマー（C）のほかに、たとえばフッ素含有モノマー（D）が含有されていてもよい。

前記フッ素含有モノマー（D）は、主に眼用レンズ材料 I に酸素透過性および柔軟性を付与し、同時に耐脂質汚染性を向上させる成分である。

フッ素含有モノマー（D）の代表例としては、たとえば 2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-*t*-ペンチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-*t*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ペンチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレートなどのほか、一般式：

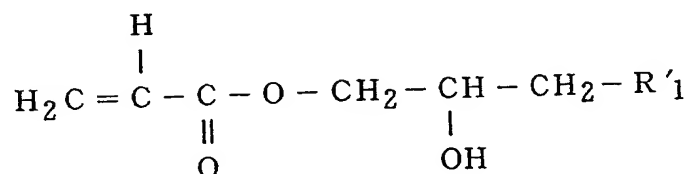


（式中、 R_1 は炭素数 3 ～ 15 のフルオロアルキル基、 R_2 は水素原子またはメチル基を示す）で表わされる、たとえば 3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロ

ピル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-3-メチルブチル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのフルオロアルキル（メタ）アクリレートがあげられる。

これらのなかでも、酸素透過性、柔軟性および耐脂質汚染性のうち、とくに眼用レンズ材料 I に柔軟性を付与する効果が大きいの点から、フルオロアルキルアクリレートが好ましい。

さらに、通常フッ素化合物は酸素透過性および耐脂質汚染性を付与し得るものの、水濡れ性に劣るものが多い。これに対し、酸素透過性および耐脂質汚染性を損なうことなく、眼用レンズ材料 I に柔軟性および水濡れ性を付与することができるという観点から、とくに一般式：



（式中、 R'_1 は炭素数 3 ～ 15、好ましくは 3 ～ 8、さらに好ましくは 4 ～ 6 のパーフルオロアルキル基を示す）で表わされる水酸基を有するフルオロアルキルアクリレートが好ましい。

前記シロキサンマクロモノマー（A）および低級脂肪

酸ビニルエステル（B）ならびに必要なに応じて用いられるケイ素含有モノマー（C）の量は、眼用レンズ材料 I に十分な柔軟性ならびに機械的強度および酸素透過性が付与されるようにするには、シロキサンマクロモノマー（A）およびケイ素含有モノマー（C）の合計量と低級脂肪酸ビニルエステル（B）との割合（（A）および（C）の合計量／（B）（重量比））（すなわち、ケイ素含有モノマー（C）を用いない場合、（A）／（B））が 30／70 以上、好ましくは 50／50 以上であることが望ましく、また眼用レンズ材料 I に十分な形状回復性および親水性が付与されるようにするには、前記割合が 90／10 以下、好ましくは 80／20 以下であることが望ましい。

また、ケイ素含有モノマー（C）を用いる場合のシロキサンマクロモノマー（A）とケイ素含有モノマー（C）との割合（（A）／（C）（重量比））は、形状回復性を低下させずに眼用レンズ材料 I に十分な機械的強度が付与されるようにするには、20／80 以上、好ましくは 25／75 以上であることが望ましく、また眼用レンズ材料 I に十分な酸素透過性が付与されるようにするには、前記割合が 90／10 以下、好ましくは 80／20 以下であることが望ましい。

前記シロキサンマクロモノマー（A）および低級脂肪酸ビニルエステル（B）並びに必要なに応じて用いられるケイ素含有モノマー（C）およびフッ素含有モノマー（D）の量は、眼用レンズ材料 I にシロキサンマクロモノマー（A）、低級脂肪酸ビニルエステル（B）およびケイ素含有モノマー（C）による効果が充分に発現されるよう

にするには、シロキサンマクロモノマー（A）、低級脂肪酸ビニルエステル（B）およびケイ素含有モノマー（C）の合計量とフッ素含有モノマー（D）との割合（（A）、（B）および（C）の合計量／（D）（重量比））が20／80以上、好ましくは40／60以上であることが望ましく、また眼用レンズ材料Iにとくに十分な耐脂質汚染性が付与されるようにするには、前記割合が90／10以下、好ましくは85／15以下であることが望ましい。

なお、前記重合成分には、必要に応じて、さらに2以上の重合性基を有する架橋性化合物（E）が含有されていてもよい。

前記架橋性化合物（E）は、主に眼用レンズ材料Iに透明性などの光学特性を付与し、また眼用レンズ材料Iがレンズ材料としての使用に耐え得るように、その機械的強度をさらに向上させる成分である。

架橋性化合物（E）の代表例としては、たとえばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、メタクリロイルオキシジエチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アジピン酸ジアリル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート、 α -メチレン-N-ビニルピロリドン、4-ビニルベンジル（メタ）ア

クリレート、3-ビニルベンジル（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（p-（メタ）アクリロイルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（m-（メタ）アクリロイルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（o-（メタ）アクリロイルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 3-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 2-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 3-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 2-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシイソプロピル）ベンゼンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

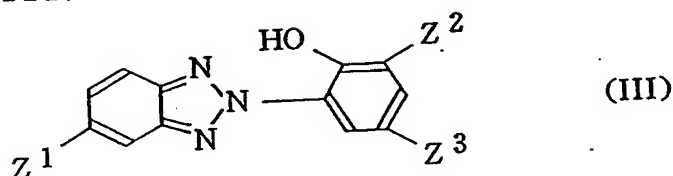
前記架橋性化合物（E）のなかでも、眼用レンズ材料Iに光学特性および機械的強度を付与する効果が大きく、取扱いやすいという点から、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アジピン酸ジアリルおよびジエチレングリコールジアリルエーテルが好ましく、とくにエチレングリコールジ（メタ）アクリレートおよびジエチレングリコールジアリルエーテルが好ましい。

架橋性化合物（E）の重合成分中の含有量は、眼用レンズ材料Iに充分に光学特性および機械的強度を付与するためには、0.01重量%以上、好ましくは0.05

重量%以上であることが望ましく、また眼用レンズ材料 I に機械的強度は付与されるものの、柔軟性が低下するおそれをなくするためには、15重量%以下、好ましくは10重量%以下であることが望ましい。

さらに前記重合成分には、眼用レンズ材料 I の紫外線吸収性を向上させる目的で、紫外線吸収剤が含有されている。

前記紫外線吸収剤としては、たとえば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1,1-ジメチル)-4-メチルフェノールなどの一般式 (III) :



(式中、 Z^1 は水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のアルコキシル基、 Z^2 および Z^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示す)で表わされる化合物、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチレンオキシ-t-ブチルフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤；サリチル酸誘導体系紫外線吸収剤；ヒドロキシア

セトフェノン誘導体系紫外線吸収剤などがあげられる。これらのなかでは、紫外線吸収能の点から、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましく、とくに 2-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-6-（1,1-ジメチル）-4-メチルフェノールなどの前記一般式（III）で表わされる化合物が好ましい。

なお、前記紫外線吸収剤は重合性基を有するものであってもよく、有しないものであってもよく、とくに限定がない。

紫外線吸収剤の重合成分中の含有量は、眼用レンズ材料 I に十分に紫外線吸収性を付与するためには、0.01 重量%以上、好ましくは 0.05 重量%以上であることが望ましく、また必要以上の添加により相対的な他の機能の低下および重合阻害の誘発を防ぐためには、5 重量%以下、好ましくは 3 重量%以下であることが望ましい。

本発明の眼用レンズ材料 I を製造するには、前記重合成分を重合させてシロキサン含有重合体を調製すればよい。

前記シロキサン含有重合体の調製の際には、その種類および配合量を適宜調整した重合成分に、通常、まず後述する熱重合法、光重合法などの、活性不飽和基にラジカルを発生させて重合反応に供するラジカル重合法に応じ、ラジカル重合開始剤、光増感剤などが添加される。

前記ラジカル重合開始剤の代表例としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイドなどの熱重

合開始剤；メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルベンゾイルフォルメート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテルなどのベンゾイン系光重合開始剤；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、*p*-イソプロピル- α -ヒドロキシイソブチルフェノン、*p*-*t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、N,N-テトラエチル-4,4-ジアミノベンゾフェノンなどのフェノン系光重合開始剤；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム；2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系光重合開始剤；ジベンゾスバロン；2-エチルアンスラキノン；ベンゾフェノンアクリレート；ベンゾフェノン；ベンジルなどがあげられる。

前記光増感剤は、単独では紫外線照射によって活性化しないが、光開始剤とともに用いると、助触媒として機能し、光開始剤を単独で用いた場合よりもすぐれた効果を発揮するものである。このような光増感剤としては、たとえば1,2-ベンゾアントラキノンや、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリエチルアミンなどのアミン類；トリ-*n*-ブチルホスフィン、アリルチオ尿素、*s*-ベンジルイソチウロニウム-*p*-トルエンスルフィネート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどがあげられる。

ラジカル重合開始剤、光増感剤などは、これらのなかから1種または2種以上を適宜選択して用いればよい。これらの使用量は、重合成分全量100重量部（以下、部という）に対して0.002～2部程度、好ましくは0.01～1部程度であることが望ましい。

ラジカル重合法においては、重合成分とラジカル重合開始剤や光増感剤のみを重合に供してもよいが、たとえば重合成分同士の相溶性をより向上させるために、希釈剤を用いてもよい。

希釈剤の代表例としては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどのアルコール；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテルなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記希釈剤のなかでも、重合成分の溶解性にすぐれるという点から、炭素数1～6のアルコールが好ましく、とくにn-プロパノール、n-ブタノールおよびn-ペンタノールが好ましい。

前記重合成分と希釈剤との混合割合は、重合成分が希釈剤に十分に溶解するようにするためには、重合成分と希釈剤との重量比（重合成分／希釈剤）が90／10以下、好ましくは80／20以下であることが望ましい。また、得られる重合体が白濁し、光学特性が低下したり、機械的強度が不足するおそれをなくするためには、前記重量比が30／70以上、好ましくは50／50以上であることが望ましい。

本発明の眼用レンズ材料Iは、公知のいかなる製法に

よっても製造することが可能であるが、得られる眼用レンズ材料 I の性能を最大限に活用することを可能にするといった点から、とくに前記重合成分および必要に応じて希釈剤を、コンタクトレンズ、眼内レンズなどのレンズのレンズ前面の形状に対応した鋳型と、レンズ後面の形状に対応した鋳型との 2 つからなる鋳型内に注入して密閉したのち、重合反応を行なってシロキサン含有重合体を調製し、レンズを作製することが好ましい。なお、眼内レンズを得ようとする場合には、レンズ部と支持部とが一体化されたワンピース眼内レンズに対応した鋳型を用いてもよく、レンズ部および支持部それぞれの形状に対応した鋳型を用いてもよい。

鋳型内に重合成分と必要に応じて希釈剤との混合物を注入したのち、重合反応を行なってシロキサン含有重合体を製造する。かかる重合反応の方法にはとくに限定がなく、通常の方法を採用することができる。

重合反応の方法としては、たとえば前記ラジカル重合開始剤が配合された重合成分と、必要に応じて希釈剤との混合物を、まずたとえば 30 ～ 60℃ 程度にて数時間～数 10 時間加熱して重合させ、ついで 120 ～ 140℃ 程度まで数時間～10 数時間で順次昇温して重合を完結させる方法（熱重合法）、前記混合物を、たとえば紫外線などのラジカル重合開始剤の活性化の吸収帯に応じた波長の光線を照射して重合させる方法（光重合法）、熱重合法と光重合法とを組合せて重合を行なう方法などがあげられる。

前記熱重合法を用いる場合には、恒温槽または恒温室内で加熱してもよく、またマイクロ波のような電磁波を

照射してもよく、その加熱は段階的に行なってもよい。また、前記光重合法を用いる場合には、前記光増感剤をさらに添加してもよい。

かくして得られたシロキサン含有重合体を鋳型内から脱離させ、本発明の眼用レンズ材料 I を得ることができる。

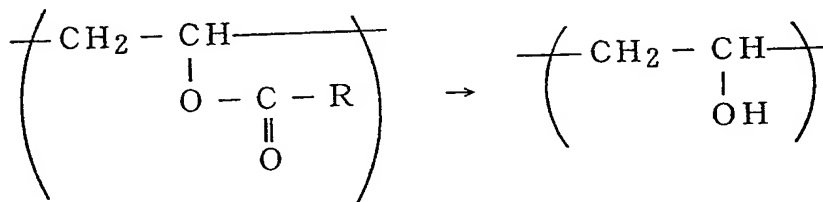
なお、前記眼用レンズ材料 I には、必要に応じて切削加工、研磨加工などの機械的加工を施してもよい。

前記眼用レンズ材料 I は、眼用レンズ材料として十分に好適に使用し得る特性を有するものであるが、より水濡れ性にすぐれた材料を得ることを目的として、前記シロキサン含有重合体にケン化処理が施される。

すなわち、本発明の眼用レンズ材料（以下、眼用レンズ材料 II という）は、（A）2 以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が 2 0 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 のシロキサンマクロモノマーおよび（B）低級脂肪酸ビニルエステルを必須成分として含有した重合成分を重合させて得られたシロキサン含有重合体にケン化処理が施された重合体からなるものであり、本発明の製法は、かかるケン化処理を施すことを特徴とするものである。

本発明にいうケン化処理とは、従来知られているポリビニルエステルのケン化方法に準じて、重合体中のケン化により分解が可能な低級脂肪酸ビニルエステル（B）に由来する単位を後述するアルカリ性化合物にてアルカリ処理するかまたはたとえば硫酸にて酸処理して以下のごときビニルアルコールとすることである。ただし、後者の酸処理によるケン化処理は、ケン化速度がおそく、かつ均一なものが得られにくく、副反応がおこるという

欠点があるので、アルカリ処理によるケン化処理が望ましい。かかるケン化処理により、眼用レンズ材料 II に、含水率をそれほど上昇させることなく親水性（表面水濡れ性）を付与することができる。



（ただし、式中、R は前記と同じ。）

アルカリ処理に用いられるアルカリ性化合物としては、たとえばアンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物などがあげられる。かかるアルカリ性化合物の具体例としては、たとえば水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどがあげられる。これらのアルカリ性化合物はおもに固体であるため、たとえば水、アルコール類、エーテル類などに溶解し、アルカリ溶液としてケン化処理に用いるのがよい。

前記アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどがあげられ、前記エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどがあげられる。

ケン化処理に用いられるアルカリ性化合物のアルカリ溶液のなかでは、アルコール類を用いたものが好ましく、ケン化処理をより効率よく進めるために、なかでもその濃度が 0.01 ~ 1 モル／リットルの水酸化ナトリウムのメタノール水溶液が好ましく、とくにメタノール水溶液がメタノールと水との混合割合（メタノール／水（体

積比)) が 30 / 70 ~ 90 / 10 のものが好ましい。

なお、本発明においてアルカリ処理にてケン化処理を施す場合には、眼用レンズ材料に染色を施すことが可能である。

すなわち、前記のごとくシロキサン含有重合体を調製したのち、染料をたとえばメタノール、エタノール、2-プロパノールなどの有機溶媒に拡散（溶解）させたものにシロキサン含有重合体を浸漬して膨潤させ、シロキサン含有重合体中の未反応の残留モノマーを溶出させると同時に該重合体内に染料を拡散させる。ついで、アルカリ処理にてケン化処理を施す際に染料をシロキサン含有重合体に固定化させることができる。

前記染料にはとくに限定がなく、たとえばシー・アイ（C. I. : カラーインデックス、以下同様）リアクティブ ブラック 5、シー・アイ リアクティブ ブルー 21、シー・アイ リアクティブ オレンジ 78、シー・アイ リアクティブ イエロー 15、シー・アイ リアクティブ ブルー 4、シー・アイ リアクティブ レッド 11、シー・アイ リアクティブ イエロー 86、シー・アイ リアクティブ ブルー 163、シー・アイ リアクティブ レッド 180 などの反応性染料が好ましく例示される。なお、かかる染料の使用量は、得られる眼用レンズ材料 II の染色が充分に行なわれる程度の量であればよく、とくに限定がない。

前記シロキサン含有重合体は、前記アルカリ溶液や、酸性化合物の溶液に浸漬することによりケン化処理される。

ケン化処理の温度にはとくに限定がなく、一般に 0 ~

100℃、好ましくは10～70℃程度に設定することが望ましい。

ケン化処理の時間は、アルカリ性化合物や酸性化合物の種類、アルカリ性化合物や酸性化合物の濃度、ケン化処理の温度などにより異なるので一概には決定することができないが、眼用レンズ材料IIの親水性が効果的に向上するようにするには、0.1時間以上、好ましくは0.5時間以上であることが望ましく、また白濁するなどして透明性が低下したり、機械的強度が低下して眼用レンズとして不適切な材料となるほか、時間がかかりすぎて作業性がわるくなるおそれをなくするためには、30時間以下、好ましくは15時間以下であることが望ましい。

かくしてケン化処理された重合体は、たとえば生理食塩水（0.9%塩化ナトリウム水溶液）中で数時間煮沸処理してもよい。

さらに本発明においては、調製されたシロキサン含有重合体に光照射を行なったのち、ついで前記のごときケン化処理を施すことも可能である。

シロキサン含有重合体にあらかじめ光照射を行なったのち、アルカリ処理によるケン化処理を施した場合には、得られる眼用レンズ材料IIの表面水濡れ性がさらに向上する。

光照射は、前記したように、シロキサン含有重合体にケン化処理が施される前に行なうことが好ましいが、光照射されるシロキサン含有重合体の状態は、乾燥状態や、残留モノマーを除去するために行なう抽出工程中の抽出溶液による膨潤状態であればよく、とくに限定されるものではない。

照射する光は、効率的に水濡れ性を向上させるという点から、波長が380nm以下の紫外線であることが好ましく、さらに好ましくは波長が300nm以下の紫外線であり、とくに185nm付近の波長を有する紫外線と250nm付近の波長を有する紫外線とを同時に照射することが好ましい。

光照射の時間は、眼用レンズ材料IIから所望の眼用レンズを製造する際の生産性を阻害せずに、効率的に水濡れ性を向上させるという点から、0.1～600分間、好ましくは1～60分間であることが望ましい。

さらに、前記した染料を有機溶媒に拡散（溶解）させたものにシロキサン含有重合体を浸漬して膨潤させ、シロキサン含有重合体中の未反応の残留モノマーを溶出させると同時に該重合体内に染料を拡散させる工程と、シロキサン含有重合体に光照射を施す工程とをともに行なう場合には、いずれの工程を先に行なってもよい。また光照射を溶出工程のあとに行なう場合は、光照射の効率をより高めるために、試料を一度乾燥状態にして光照射を行なってもよい。

本発明の眼用レンズ材料Iは、とくに軟質眼用レンズ材料として最適である。これは、眼用レンズ材料Iは高酸素透過性、すぐれた耐脂質汚染性、良好な水濡れ性といった従来の軟質眼用レンズ材料の長所に加え、すぐれた柔軟性、そのなかでもとくに形状回復性にすぐれているからである。形状回復性にすぐれた材料が軟質眼用レンズ材料として適切な理由は、まずコンタクトレンズとして用いた場合、逆に形状回復性に劣る材料は、装用直後の視力の安定を妨げ、加えて患者にレンズ装用中の不

快感をもたらし、さらには眼球への障害を誘発するからである。また軟質眼内レンズとした場合、軟質眼内レンズの最大の長所は、レンズを折り曲げて眼内に挿入することから、眼球の切開を極力小さくすることができることにある。しかるに形状回復性に劣る材料は、折り曲げが困難なため、大きな切開を行なう必要がある。さらに眼内挿入後、形状回復性に劣る場合、レンズが本来の形状を取り戻すことが困難であり、レンズとしての機能を果たさず、視力不良を発生させるからである。したがって、本発明の眼用レンズ材料 I は、高酸素透過性、すぐれた耐脂質汚染性および良好な水濡れ性と併せて、柔軟性、そのなかでもとくに形状回復性にすぐれているという理由から、眼用レンズ材料としてきわめて好適なものである。

さらに現在、高酸素透過性を有する軟質眼用レンズ材料の開発が盛んであるが、これらの材料は高酸素透過性を付与するためにケイ素含有成分の使用が必須となっている。ところが、ケイ素含有成分は、材料に高酸素透過性を付与するものの、脂質成分との親和性が高いため、眼用レンズとして使用した場合、脂質による汚染をきわめて受けやすく、親水性に劣る。このような性質もまた眼用レンズ材料として不適切である。ところが、本発明の眼用レンズ材料 II は、高酸素透過性を有し、形状回復性に代表される柔軟性にすぐれると同時に、ケン化処理が施されたものであることから、親水性（表面水濡れ性）および耐脂質汚染性にもすぐれ、眼用レンズ材料として最適な特性を兼備したものである。

つぎに、本発明の眼用レンズ材料およびその製法を実

施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1 ～ 11 および比較例 1 ～ 6

表 1、2 に示す重合成分と重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとを混合したのち（重合成分 100 部に対して 0.2 部）、得られた混合物をコンタクトレンズ形状を有する鑄型（ポリプロピレン製、直径 13.8 mm および厚さ 0.2 mm のコンタクトレンズに対応）内に注入した。

ついで、この鑄型を恒温中に移し、水銀ランプを用いて波長 360 nm の紫外線を鑄型に約 $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で 1 時間照射して光重合を行ない、コンタクトレンズ形状のシロキサン含有重合体を得た。

なお、表 1、2 に示すシロキサン含有重合体のケン化処理は、0.25 モル／リットルの水酸化ナトリウムの 60% メタノール水溶液（25℃）中に 6 時間浸漬させて行なった。

また実施例 6、10 においては、得られたシロキサン含有重合体にそのまま前記ケン化処理を施したコンタクトレンズ形状の重合体と、シロキサン含有重合体に波長が 185 nm の紫外線および波長が 254 nm の紫外線を 10 分間照射させたのち、前記ケン化処理を施したコンタクトレンズ形状の重合体とを得た。この紫外線照射を行なった重合体については、後述する動的接触角の測定のみに用いた。

つぎに、実施例 1 ～ 11 および比較例 1 ～ 6 のコンタクトレンズ形状の重合体について、酸素透過性、形状回復性（柔軟性）、表面水濡れ性および耐脂質汚染性を以

下の方法にしたがって調べた。その結果を表3～5に示す。

(イ) 酸素透過性

ファット法にしたがったISO (International Organization for Standardization、国際標準化機構) に定められたDk値を測定した。

(ロ) 形状回復性 (柔軟性)

重合体の周辺を固定し、その中心を、先端の直径が約3mmの球形状の治具で荷重を加える装置に固定した。

この重合体に約20g重まで応力をかけたのち、この応力を除去し、重合体からの反発力の損失を測定した。まず、重合体にかかった最大荷重(T_1)を測定し、ついで30秒後の重合体からの反発力(T_2)を測定した。

測定した T_1 および T_2 を用い、以下の式にしたがって形状回復率(%)を算出した。

なお、この形状回復率の値が大きいほど形状回復性に劣り、とくに18%以上である場合、眼用レンズ、とくにソフトコンタクトレンズ、軟質眼内レンズとして不適切である。これは、ソフトコンタクトレンズの場合、指で取り扱った直後に眼に装用すると、装用感の不良、視力の不安定をもたらすことがあり、また軟質眼内レンズの場合、手術時の折り曲げ操作に支障をきたし、挿入後に折り曲げ跡が残ってしまうからである。

$$\text{形状回復率}(\%) = \{ (T_1 - T_2) / T_1 \} \times 100$$

(ハ) 表面水濡れ性

重合体を約16時間生理食塩水中に浸漬したのち、重合体を取り出したときのその表面の状態を目視にて観察

し、以下の評価基準に基づいて評価した。

(評価基準)

- ◎：全体的にすぐれた水濡れ性を示し、はじきおよび曇りがまったくない。
- ：一部はじきがあるものの、曇りがなく、良好な水濡れ性を示す。
- △：水濡れ性が良好でなく、部分的にはじきまたは曇りが認められたり、全体的に曇っている。
- ×：全体的に水濡れ性がわるく、はじきおよび曇りが認められる。

また実施例 6、10 および比較例 1、4 においては、得られた重合体を切削して幅 5 mm、長さ約 12 mm、厚さ約 0.6 mm の短冊形状の試料（打ち抜き刃にて作製した、幅が一定のもの。厚さは試料ごとに測定。膨潤液を生理食塩水から蒸留水に置換して得られたもの）を作製し、動的接触角測定装置（DCA-322、CAHN 社製、カバーガラス付、試験液：注射用蒸留水）にて動的接触角を測定した。測定方法は以下のとおりである。

まずカバーガラスを試料として用い、試験液の表面張力 T を測定した。つぎに以下の条件で、ウィルヘルミー法の測定原理により試料の動的接触角を測定した。

浸漬速度：90 $\mu\text{m}/\text{s}$

浸漬深さ：10 mm

検定重量：500.0 mg

試験液の種類：注射用蒸留水

試験液の表面張力：前記測定値 T

サイクル数：3 回

前記測定の結果、2 サイクル目の値を試料の動的接触

角 (°) とした。

なお、動的接触角は重合体の水濡れ性の指標である。この動的接触角が 120° 以上の重合体は水濡れ性に劣り、眼用レンズ材料として不適切である。

(二) 耐脂質汚染性

オレイン酸 0.3 g、リノール酸 0.3 g、トリパルミチン酸 4.0 g、セチルアルコール 1.0 g、パルミチン酸 0.3 g、スパームアセチ 4.0 g、コレステロール 0.4 g、パルミチン酸コレステロール 0.4 g および卵黄レシチン 14.0 g からなる人工眼脂溶液 (pH 7 の緩衝液) 2 ml が入ったガラス瓶中に重合体を入れ、37℃で5時間振盪した。

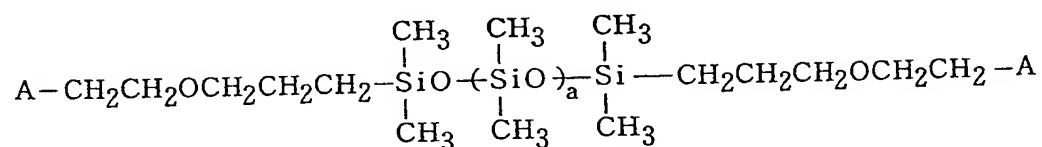
5時間経過後に重合体を取り出し、これをエタノールとエーテルとの混合溶液 (エタノール : エーテル = 3 : 1 (容積比)) 1 ml 内に浸漬して重合体に付着した脂質成分の抽出を行なった。

得られた脂質抽出液 500 μl に濃硫酸 1 ml を加え、さらにバニリン 3 mg およびリン酸 2 ml を加えて重合体の脂質付着量 (mg / cm²) を定量した。

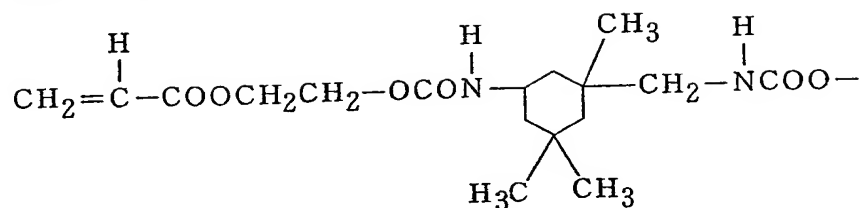
なお、この脂質付着量の値が 0.3 mg / cm² をこえる場合、重合体は脂質汚れが付着しやすく、耐脂質汚染性に劣り、コンタクトレンズ、眼内レンズなどの眼用レンズとして不適切である。

なお、表 1、2 中の略号は、以下の化合物を示す。

S i M a l : 式 :



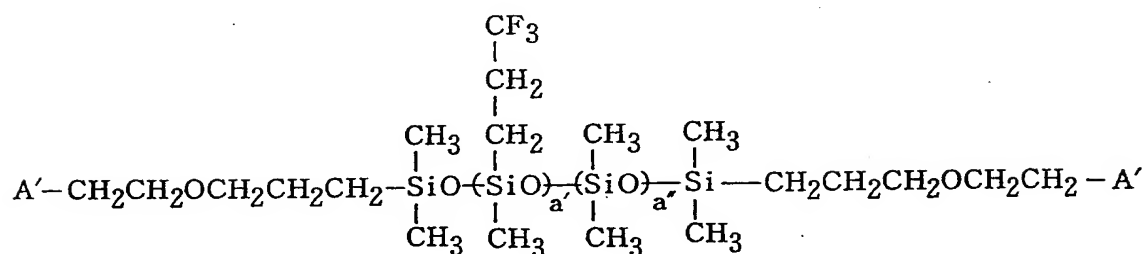
(式中、A は式：



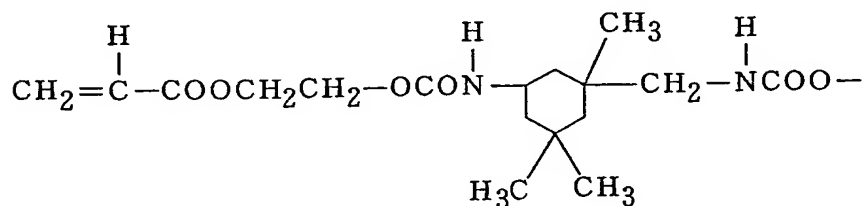
で表わされる基、a は 20～50 の整数を示す)

で表わされる マクロモノマー (数平均分子
量 : 6 0 0 0、平均ウレタン基数 : 4 個)

S i M a 2 : 式 :



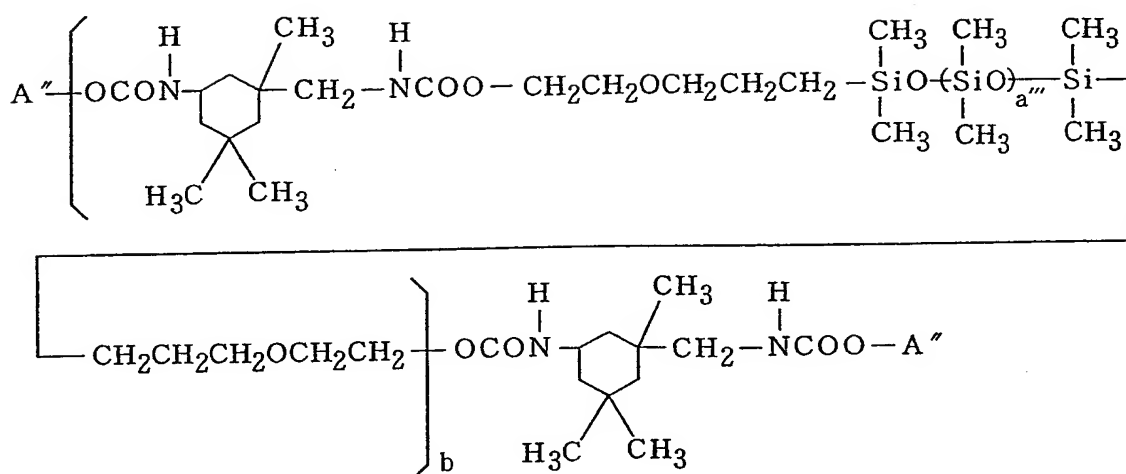
(式中、A' は式：



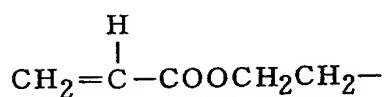
で表わされる基、a' は 10～20 の整数、a'' は 20～40 の整数を示す)

で表わされる マクロモノマー (数平均分子
量 : 7 5 0 0、平均ウレタン基数 : 4 個)

S i M a 3 : 式 :



(式中、A'' は式：



で表わされる基、a''' は5～25の整数、bは1～5の整数を示す)

で表わされるマクロモノマー (数平均分子量：9000、平均ウレタン基数：8個)

V 1 : 酢酸ビニル

V 2 : プロピオン酸ビニル

V 3 : ピバリン酸ビニル

S i M o 1 : トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルアクリレート

S i M o 2 : トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルメタクリレート

F 1 : 2-ヒドロキシ-3-パーフルオロヘキシルプロピルアクリレート

F 2 : 2-ヒドロキシ-3-パーフルオロオクチルプロピルアクリレート

C 1 : エチレングリコールジメタクリレート

C 2 : ジエチレングリコールジアリルエーテル

2 H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

2 H E A : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート

D M A A : N , N - ジメチルアクリルアミド

N V P : N - ビニルピロリドン

なお、前記 S i M a 1、S i M a 2 および S i M a 3
の数平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーによ
るポリスチレン換算値である。

表 1

実施例 番号	重 合 成 分 (部)											ケン化処理 の有無
	(A)			(B)			(C)		(D)		(E)	
	SiMa1	SiMa2	SiMa3	V1	V2	V3	SiMo1	SiMo2	F1	F2	C1/C2=1/2 (重量比)	
1	40	-	-	30	-	-	30	-	-	-	1	無
2	40	-	-	30	-	-	30	-	-	-	1	有
3	20	-	-	40	-	-	40	-	-	-	1	無
4	50	-	-	35	-	-	15	-	-	-	1	有
5	-	50	-	35	-	-	15	-	-	-	1	有
6	-	-	40	30	-	-	30	-	-	-	1	有
7	50	-	-	35	-	-	-	15	-	-	1	有
8	50	-	-	-	35	-	15	-	-	-	1	有
9	50	-	-	-	-	35	15	-	-	-	1	有
10	40	-	-	28	-	-	12	-	20	-	1	有
11	40	-	-	28	-	-	12	-	-	20	1	有

表 2

比較例 番号	重 合 成 分 (部)					ケン化処理 の有無			
	(A)		(C)	(E)	その他				
	SiMa1	SiMa3	SiMo1	C1/C2=1/2 (重量比)	2HEMA		2HEA	DMAA	NVP
1	40	—	30	1	30	—	—	—	無
2	40	—	30	1	30	—	—	—	有
3	—	40	30	1	30	—	—	—	無
4	40	—	30	1	—	30	—	—	無
5	40	—	30	1	—	—	30	—	無
6	40	—	30	1	—	—	—	30	無

表 3

実施例 番号	重合体（眼用レンズ材料）の特性			
	酸素透過性 (DK 値)	形状回復性 (形状回復率 (%))	表面水漏れ性	耐脂質汚染性 (脂質付着量 (mg/cm ²))
1	115	5	○	0.2 ≧
2	110	5	◎	0.2 ≧
3	105	11	○	0.2 ≧
4	130	9	◎	0.2 ≧
5	130	11	◎	0.2 ≧
6	110	10	◎	0.2 ≧
7	130	11	◎	0.2 ≧
8	130	10	◎	0.2 ≧
9	130	10	◎	0.2 ≧
10	130	10	◎	0.1 ≧
11	130	10	◎	0.1 ≧

表 4

実施例 番 号	重合体（眼用レンズ材料）の 表面水濡れ性（動的接触角（°））	紫外線照射の有無
6	98	無
	60	有
10	95	無
	60	有
比較例		
1	130	無
4	140	無

表 5

比較例 番号	重合体（眼用レンズ材料）の特性			
	酸素透過性 (DK 値)	形状回復性 (形状回復率 (%))	表面水漏れ性	耐脂質汚染性 (脂質付着量 (mg/cm^2))
1	110	25	△	0.5
2	80	25	○	0.5
3	110	25	△	0.5
4	110	9	△	0.6
5	110	9	△	0.6
6	110	6	△	0.5

表 3 に示された結果から、実施例 1 ～ 11 のようにシロキサンマクロモノマー (A) と低級脂肪酸ビニルエステル (B) とを併用した場合には、高酸素透過性を有し、耐脂質汚染性にすぐれ、表面水濡れ性が良好なうえ、形状回復性にも同時にすぐれた重合体を得られることがわかる。しかも実施例 2、4 ～ 11 のようにケン化処理が施された場合には、さらに表面水濡れ性にすぐれた重合体を得られることがわかる。また、実施例 10 ～ 11 のようにフッ素含有モノマー (D) を用いた場合には、前記長所に加えてとくに耐脂質汚染性にすぐれた重合性が得られることがわかる。また表 4 に示された結果から、実施例 6、10 のようにケン化処理の前に低波長の紫外線を照射した場合には、比較例 1、4 と比較して、さらに紫外線を照射していない実施例 6、10 と比較して、とくに動的接触角が小さく、表面水濡れ性にすぐれた重合体を得られることがわかる。

これに対して、表 5 に示された結果から、比較例 1 ～ 6 のように低級脂肪酸ビニルエステル (B) のかわりに 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミドまたは N-ビニルピロリドンの親水性モノマーを用いた場合には、表面水濡れ性に劣ったり (比較例 1、3 ～ 6)、形状回復性に劣ったりする (比較例 1 ～ 3) うえ、とくに耐脂質汚染性にきわめて劣る重合体となることがわかる。

実施例 12 ～ 13

シー・アイ リアクティブ ブルー 4 (三井 B A S F 染料 (株) 製) 0.0511 g を 20 ml の蒸留水に溶解させた溶液 1 ml を 20 ml の 2-プロパノール中に

加え（25℃）、これに実施例2と同様にして得られたシロキサン含有重合体（実施例12）または実施例10と同様にして（ケン化処理の前の紫外線照射なしで）得られたシロキサン含有重合体（実施例13）をそれぞれ16時間浸漬させた。ついで、実施例2で用いたものと同じ水酸化ナトリウムのメタノール水溶液（25℃）中にこれらの重合体を6時間浸漬させたのち、各重合体を取り出して蒸留水中に移し、120分間後に取り出した。

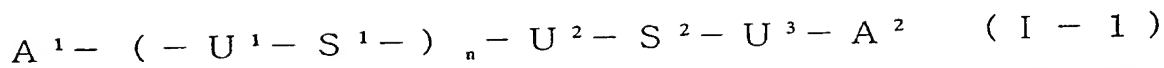
得られた重合体はいずれも均一な透明青色に染色されており、実施例2で得られた重合体または実施例10で得られた重合体と同様の高酸素透過性ならびにすぐれた耐脂質汚染性、表面水濡れ性および形状回復性を有するものであった。

産業上の利用可能性

本発明の眼用レンズ材料は、耐脂質汚染性、水濡れ性および酸素透過性にすぐれるだけでなく、柔軟性、とくに形状回復性に同時にすぐれ、たとえばとくにソフトコンタクトレンズや軟質眼内レンズなどの各種眼用レンズに好適に使用し得るものである。本発明の製法によれば、かかる眼用レンズ材料を容易に得ることができる。

請求の範囲

1. (A) 2以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が2000～100000のシロキサンマクロモノマーおよび
(B) 低級脂肪酸ビニルエステル
を必須成分として含有した重合成分を重合させて得られたシロキサン含有重合体からなる眼用レンズ材料。
2. 重合成分が(C) ケイ素含有モノマーを含有したものである請求の範囲第1項記載の眼用レンズ材料。
3. 重合成分が(D) フッ素含有モノマーを含有したものである請求の範囲第1項記載の眼用レンズ材料。
4. (A) シロキサンマクロモノマーおよび(C) ケイ素含有モノマーの合計量と(B) 低級脂肪酸ビニルエステルとの割合((A)および(C)の合計量/(B)(重量比))が30/70～90/10である請求の範囲第2項記載の眼用レンズ材料。
5. (A) シロキサンマクロモノマー、(B) 低級脂肪酸ビニルエステルおよび(C) ケイ素含有モノマーの合計量と(D) フッ素含有モノマーとの割合((A)、(B)および(C)の合計量/(D)(重量比))が20/80以上である請求の範囲第3項記載の眼用レンズ材料。
6. (A) シロキサンマクロモノマーと(C) ケイ素含有モノマーとの割合((A)/(C)(重量比))が20/80以上である請求の範囲第2項記載の眼用レンズ材料。
7. (A) シロキサンマクロモノマーが一般式(I-1):



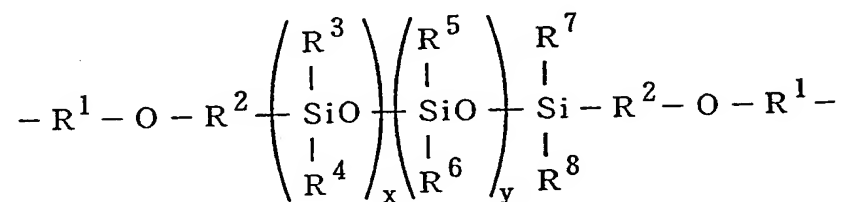
[式中、 A^1 および A^2 はそれぞれ独立して活性不飽和基、炭素数1～20のアルキレン基を有する活性不飽和基または炭素数1～20のアルキレングリコール基を有する活性不飽和基、

U^1 は両隣りの A^1 および S^1 とまたは S^1 および S^1 とウレタン結合を形成するジウレタン性基、

U^2 は両隣りの A^1 および S^2 とまたは S^1 および S^2 とウレタン結合を形成するジウレタン性基、

U^3 は両隣りの S^2 および A^2 とウレタン結合を形成するジウレタン性基、

S^1 および S^2 はそれぞれ独立して式：



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素数1～20のアルキレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の炭素数1～20のアルキル基または式： $A^3 - U^4 - R^1 - O - R^2 -$ (式中、 A^3 は活性不飽和基、炭素数1～20のアルキレン基を有する活性不飽和基もしくは炭素数1～20のアルキレングリコール基を有する活性不飽和基、 U^4 は隣りあう A^3 および R^1 とウレタン結合を形成するウレタン性基を示し、 R^1 および R^2 は前記と同じ)で表わされる基、 x は1～1500の整数、 y は0または1～1499の整数、 $x+y$ は1～1500

の整数を示す) で表わされる基、

n は 0 または 1 ~ 10 の整数を示す]

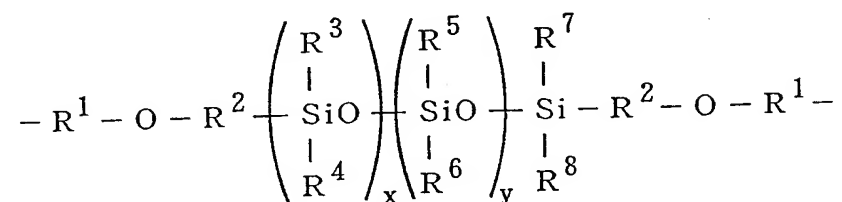
で表わされるマクロモノマー、または

一般式 (I - 2) :



[式中、 B^1 はウレタン結合を有する活性不飽和基、

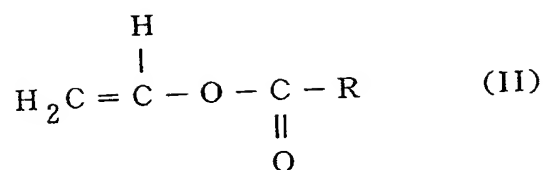
S^3 は式 :



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または式： $A^3-U^4-R^1-O-R^2-$ (式中、 A^3 は活性不飽和基、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を有する活性不飽和基もしくは炭素数 1 ~ 20 のアルキレングリコール基を有する活性不飽和基、 U^4 は隣りあう A^3 および R^1 とウレタン結合を形成するウレタン性基を示し、 R^1 および R^2 は前記と同じ) で表わされる基、 x は 1 ~ 1500 の整数、 y は 0 または 1 ~ 1499 の整数、 $x+y$ は 1 ~ 1500 の整数を示す) で表わされる基を示す]

で表わされるマクロモノマーである請求の範囲第 1 項記載の眼用レンズ材料。

8. (B) 低級脂肪酸ビニルエステルが一般式 (II) :



(式中、Rは水素原子またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す)で表わされる化合物である請求の範囲第1項記載の眼用レンズ材料。

9. (B) 低級脂肪酸ビニルエステルが酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルまたはピバリン酸ビニルである請求の範囲第1項記載の眼用レンズ材料。
10. (C) ケイ素含有モノマーがケイ素含有(メタ)アクリレートである請求の範囲第2項記載の眼用レンズ材料。
11. (C) ケイ素含有モノマーがトリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルアクリレートである請求の範囲第2項記載の眼用レンズ材料。
12. (D) フッ素含有モノマーがフルオロアルキル(メタ)アクリレートである請求の範囲第3項記載の眼用レンズ材料。
13. (A) 2以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量が2000～100000のシロキサンマクロモノマーおよび
(B) 低級脂肪酸ビニルエステル
を必須成分として含有した重合成分を重合させて得られたシロキサン含有重合体にケン化処理が施された重合体からなる眼用レンズ材料。
14. (A) 2以上の活性不飽和基を有し、数平均分子量

が 2 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 のシロキサンマクロモノマーおよび

(B) 低級脂肪酸ビニルエステル

を必須成分として含有した重合成分を重合させてシロキサン含有重合体を調製したのち、該シロキサン含有重合体にケン化処理を施すことを特徴とする眼用レンズ材料の製法。

15. ケン化処理をアルカリ処理にて行なう請求の範囲第 1 4 項記載の製法。
16. その濃度が 0 . 0 1 ~ 1 モル / リットルの水酸化ナトリウムのメタノール水溶液を処理液としてアルカリ処理を行なう請求の範囲第 1 5 項記載の製法。
17. メタノール水溶液がメタノールと水との混合割合 (メタノール / 水 (体積比)) が 3 0 / 7 0 ~ 9 0 / 1 0 のものである請求の範囲第 1 6 項記載の製法。
18. シロキサン含有重合体を調製したのち、染料を該シロキサン含有重合体内に拡散させ、ついでアルカリ処理にてケン化処理を施す際に染料をシロキサン含有重合体に固定化させる請求の範囲第 1 5 項記載の製法。
19. シロキサン含有重合体を調製したのち、光照射を行ない、ついでケン化処理を施す請求の範囲第 1 4 項記載の製法。
20. 光照射を波長が 3 8 0 n m 以下の紫外線にて行なう請求の範囲第 1 9 項記載の製法。
21. 光照射を波長が 3 0 0 n m 以下の紫外線にて行なう請求の範囲第 1 9 項記載の製法。
22. 光照射を 0 . 1 ~ 6 0 0 分間行なう請求の範囲第 1 9 項記載の製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02C7/04, C08F290/06, C08F2/48, A61L27/00,
A61F2/16, C08F8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02C7/04, C08F290/06, C08F2/48, A61L27/00,
A61F2/16, C08F8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,Y	JP, 11-287971, A (Kuraray Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Full text (Family: none)	1-4, 7-10 5,6,11,12
A	JP, 8-245652, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Full text (Family: none)	1-13
A	EP, 584764, A1 (Menicon Co., Ltd.), 02 March, 1994 (02.03.94), Full text & JP, 6-63116, A & US, 5416132, A1 & DE, 69309188, T	1-13
A	EP, 637761, A1 (Menicon Co., Ltd.), 08 February, 1995 (08.02.95), Full text & JP, 7-49470, A & US, 5502086, A	14-17,19-22
A	JP, 6-102472, A (Menicon Co., Ltd.), 15 April, 1994 (15.04.94), Full text (Family: none)	14-17,19-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2000 (01.08.00)

Date of mailing of the international search report
08 August, 2000 (08.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5244470, A (Tomei Sangyo Co., Ltd.), 14 September, 1993 (14.09.93), Full text & JP, 3-107121, A	18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02C7/04, C08F290/06, C08F2/48, A61L27/00,
A61F2/16, C08F8/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02C7/04, C08F290/06, C08F2/48, A61L27/00,
A61F2/16, C08F8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, Y	JP, 11-287971, A (株式会社クラレ) 19. 10月. 1999 (19. 10. 99) 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7-10 5, 6, 11, 12
A	JP, 8-245652, A (旭化成工業株式会社) 24. 9月. 1996 (24. 09. 96) 全文 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 08. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横井 康真



2V

9611

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 584764, A1 (株式会社メニコン) 2. 3月. 1994 (02. 03. 94) 全文 & JP, 6-63116, A & US, 5416132, A1 & DE, 69309188, T	1-13
A	EP, 637761, A1 (株式会社メニコン) 8. 2月. 1995 (08. 02. 95) 全文 & JP, 7-49470, A & US, 5502086, A	14-17, 19-22
A	JP, 6-102472, A (株式会社メニコン) 15. 4月. 1994 (15. 04. 94) 全文 (ファミリーなし)	14-17, 19-22
A	US, 5244470, A (トーマー産業株式会社) 14. 9月. 1993 (14. 09. 93) 全文 & JP, 3-107121, A	18